

TECHNORIDGE

2014 302



特集

プラスチックの分析

TECHNORIDGE

2014 302



成型前のプラスチック原料

2. 巻頭言
3. 樹脂の分析
5. 有機系添加剤の分析
6. 無機系添加剤の分析
7. 着色剤の分析
8. 成形プロセスを見分ける分析

製品開発・品質管理を支援します。

センターの分析「ノウハウ」で



編集担当

おおさき しゅうすけ

大崎 秀介

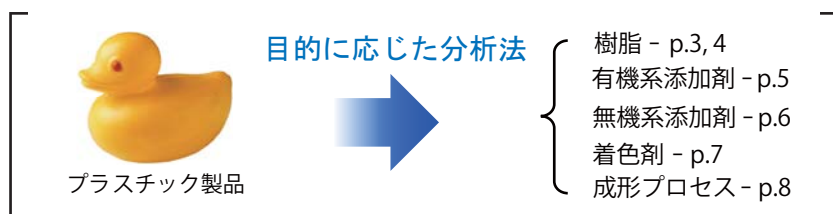
私たちの身の回りにはプラスチックでできたもの、プラスチックが使われているものがたくさんあります。少し回りを見渡しても、家、職場、街中など、どこにいても何かしらプラスチック製品が目に入るのではないのでしょうか？ 20世紀初頭にアメリカのレオ・ベークランドにより工業化されたフェノール樹脂（ベークライト）が、人工的に（植物以外の原料から）作られた最初のプラスチックとされています。それから100年以上経過した現在では、ポリエチレン（PE）、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）に代表される汎用樹脂をはじめ、（スーパー）エンジニアプラスチックと呼ばれる高性能樹脂が開発され、各種日用品や工業、電子、医療分野などで広く使用されています。

今回のテクノリッジでは、プラスチック材料の高度化に伴いその重要性も高まっている“プラスチックの分析方法”について特集致します。

県内にはプラスチック材料を扱われる企業がたくさんありますが、製品開発をおこなう上で、原材料となる樹脂を判別したり、従来品との性能を比較するために成分分析をおこない、その結果をフィードバックすることで製品性能を向上させていくことがあると思います。また、プラスチック製品とは異なる製品を製造している現場でも、原料パッケージや工程内のパッキン等の破断物が“異物”という形で混入し、その材質を調べる必要に迫られることがないのでしょうか？

プラスチックと一口に言っても、単に高分子材料（樹脂）だけを使って作られているわけではありません。製品としての性能や機能を向上させる目的で、主材となる樹脂に柔軟性を付与するための可塑剤や、酸化劣化を防ぐための酸化防止剤、強度や耐熱性などを高める強化材、色づけるための着色剤といった添加剤が混合されています。そのため、その組成分析をおこなうにしても、目的の主眼をどこに置くかによって分析方法は大きく異なります。また、プラスチック製品は材質だけではなく、成形時の加熱、加圧条件といった成形条件もその性能を左右する要因となります。そのため、製品開発や成形工程を改善していく上で、成形プロセスを解析していくことも必要になります。

当センターには、製品開発や不具合などの原因究明を目的としたプラスチック製品の分析や、プラスチック由来の異物を分析するための試験依頼が多く寄せられています。そこで培われた分析技術を中心に、本号では、プラスチック製品の分析を「樹脂」、「有機系添加剤」、「無機系添加剤」、「着色剤」、「成形プロセス」に大別し、それぞれの分析方法について紹介致します。



TECHNORIDGE へのご意見、ご質問、ご感想等をお寄せ下さい。
mail アドレス : technori@wakayama-kgo.jp

樹脂の分析

化学産業部 分析評価グループ 大崎 秀介

巻頭言にあるように、プラスチック製品は様々な材料から構成されています。ここでは、その主材となる樹脂（高分子材料）を対象とした分析法を紹介します。

フーリエ変換型赤外分光分析（FT-IR）

FT-IR は、試料に赤外光を照射することで、有機物の化学構造を反映したスペクトルデータを得ることのできる分析法です。例えば、PE、PS、PVC 等の汎用樹脂を測定すれば、その化学構造に応じた吸収ピークが得られます（図 1）。よって、FT-IR から得られたスペクトルを解析することで、測定試料の化学構造、つまり「測定試料が何なのか？」を推定することが可能となります。そのため、樹脂を分析対象とする場合、単一成分であればスペクトルデータからその種類を推定することができます。

しかし、プラスチック製品では樹脂以外の成分が含まれる場合がほとんどです。実際、軟質 PVC でできているプラスチック製品を測定すると図 1 (D) のように、(C) とは異なったスペクトルパターンを示します。これは、軟質 PVC 製の製品には可塑剤が加えられており、その化学構造に由来する情報が混在してしまい、PVC 樹脂本来のスペクトルとは異なるパターンになってしまうためです。また、無機物質でも FT-IR の吸収特性を持つものもあるので、注意が必要です。

このように、FT-IR を利用してプラスチック製品中の樹脂を分析する際に、樹脂とは異なる添加剤等が大量（数～数十%）に添加されている場合、その影響も受けてしまうことを念頭においた上で、データの解析を進めなければなりません。また、可塑剤などの有機系添加剤であれば有機溶媒で、また炭酸カルシウムなどの無機系添加剤であれば酸溶液で容易に取り除くことができるので、IR 測定をおこなう前には必要に応じて抽出（洗浄）等

の前処理をおこないます。

イメージング FT-IR

FT-IR には、顕微鏡の光学系を利用することで微小な試料（数十 μm ）の測定を可能とする、顕微 FT-IR システムを搭載した装置があります。さらに、そのスペクトルデータの特定吸収波長の強度を 2 次元的にプロットすることで、微小域を可視化するイメージング機能をもった装置もあります。図 2 にイメージング測定の一例を示します。

アクリル系のフィルムにナイロン製の微粒子が分散された試料を測定しています。ナイロンの特徴である $1,635\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度でのイメージング画像は、観察視野の中心となっている微粒子に類似した形のイメージ像が得られているのが分かります。このイメージ像では、スペクトル強度が強いほど青色を示し、弱いと赤色を示すので、青い丸で示されている部分はナイロンに由来するピーク強度が強いことを示しています。実際、青い部分の中心付近で得られるスペクトル (a) はナイロンに由来するスペクトルパターンを示し、それ以外の部分（赤色部分）でのスペクトル (b) はアクリルに由来するスペクトルを示しているのが分かります。

この様に、通常の FT-IR では成分を見分けることが難しいフィルム上の微小な樹脂材料でも、イメージング FT-IR 分析をおこなうことで、明確に判別することが可能であり、視覚的にも分かりやすいデータを得ることができます。

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

高分子材料（樹脂）の場合、同じ種類の樹脂（化学構造が同じ）でも分子量が異なるとその物性が大きく変化する場合があります。前述した FT-IR 等で樹脂の種類が同じであることを確認しても、本当

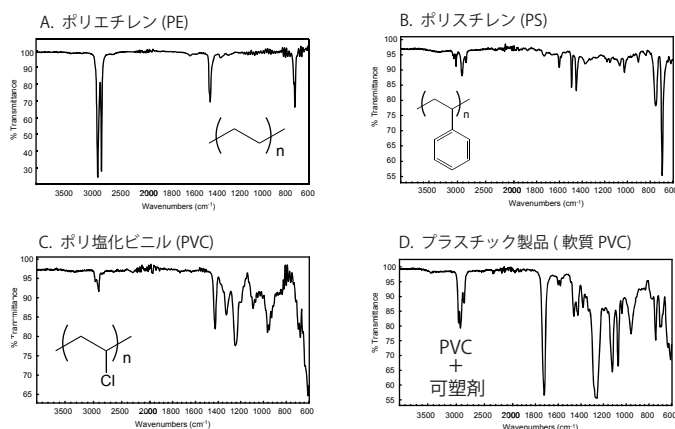


図1 汎用樹脂と PVC 製品の FT-IR スペクトル

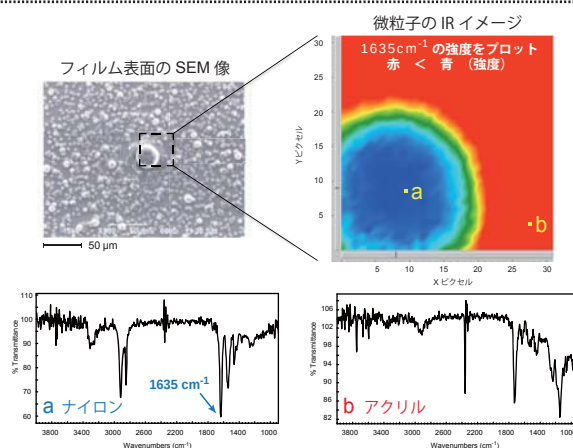


図2 イメージング FT-IR の測定例

樹脂の分析

の“違い”を判断することができないことがあります。例えば、PS は分子量が異なれば、そのガラス転移温度 (Tg) 等の熱物性に影響を与えます。そのため、同じ PS であっても分子量が異なれば、製品となった際の性能に差が生じる場合があります。

樹脂の分子量を分析する方法として GPC があります。GPC は液体クロマトグラフィー (TECHNORIDGE 2010 No. 288 参照) の一種で、分子の大きさによって対象物質を分離・検出する装置です。GPC では、測定物質の分子の大きさによって溶出速度が変わるため、そのピークの保持時間は分子が大きければ早く、分子が小さければ遅くなります。図 3 は、異なる分子量の PS を測定した場合のクロマトグラムを示しており、分子量が大きいほど溶出時間が早くなっているのが分かります。このように、GPC を測定することで、樹脂の分子量の比較や分子量分布 (ピーク幅の大小) に関する情報を得ることができます。また、分子量が既知の標準物質を用いることで、測定対象の (相対) 分子量を算出することが可能となります。

示差走査熱量分析 (DSC)

同じ種類の樹脂であっても異なる物性を示すことが、プラスチックの違いを判断する上で難しいところです。前章 (GPC) では、PS における分子量

と Tg について触れ、分子量から PS の“差”を見分ける方法を紹介しましたが、ここでは DSC による Tg の測定例を示します。

分子量の異なる 6 種類の PS の DSC 測定を行いました。DSC では、ガラス転移現象は DSC 曲線の吸熱方向へのシフトとして観察されます。図 4 に示すように、測定した PS の分子量が高くなるにつれ、DSC 曲線のシフトが高温側に変化していることが分かります。

このように、同じ種類の樹脂であっても熱特性が異なる場合は、DSC に代表される熱分析 (機器紹介にある粘弾性測定装置もこれにあたる) を行うことで、その樹脂の違いを見分けることが可能です。

おわりに

ここでは、プラスチック中の樹脂の分析方法についていくつかの例を挙げて説明しました。しかし、プラスチックは単一の樹脂でできていることは少なく、数種類の樹脂がブレンドされていたり、複数のモノマーからなる共重合体を使用されていることがほとんどです。また、添加剤も複数使用されるケースもあります。そのため、プラスチックを分析対象とする場合は、あくまで「混合物」であることを念頭において分析を進めなければ、誤った判断を下してしまう場合があります。

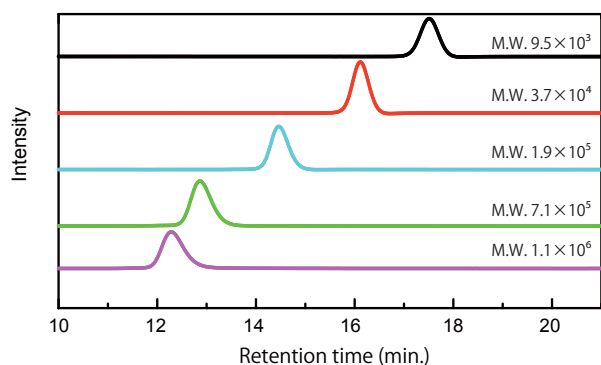


図 3 異なる分子量の PS における GPC クロマトグラム

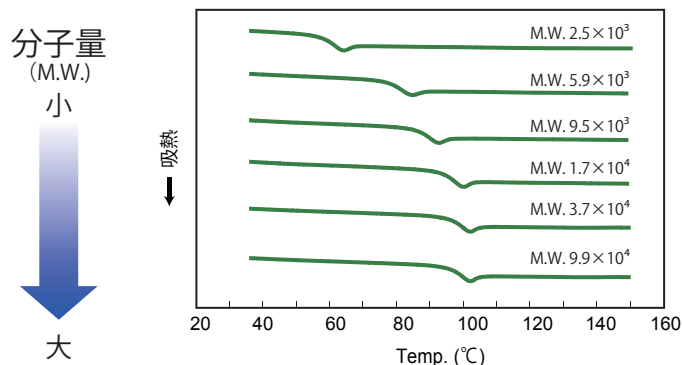


図 4 異なる分子量の PS における DSC 曲線

設備機器

平成 25 年度自転車等機械工業振興補助事業 (公益財団法人 JKA)

機器名: 粘弾性測定装置

製品名 (メーカー):

A. 動的粘弾性測定装置 DMA Q800 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社)

B. レオメーター DHR-2 (ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン株式会社)

この設備の特徴・用途は?

- 試料に周期的な微小の応力もしくは歪みを与え、その応答から試料の応力と歪みと時間 (温度) の関係を測定する装置です。
 - 熱硬化性樹脂の硬化挙動評価
 - 樹脂の溶融粘度測定
 - ガラス転移温度の測定
 - 塗料のタレ性・レベリング特性の評価 等

詳しくは、生活・環境産業部 までお問い合わせください。



有機系添加剤の分析

化学産業部 分析評価グループ 多中 良栄

はじめに

プラスチック製品に含まれる添加剤（有機化合物）を分析するには、大きく分けて 2 つの方法があります。1 つ目は、材料を直接分析する方法、2 つ目はプラスチック材料から添加剤を分離・抽出するなどの前処理をおこなってから分析する方法です。さらに、前処理と分析を直接組み合わせた方法もあります。

直接分析と前処理

材料を直接分析する方法としては、蛍光X線分析（XRF）（p.6 参照）や FT-IR 分析（p.3 参照）、紫外可視分光分析（UV-vis）などがあげられます。XRF では、金属元素やハロゲン、硫黄、リンなどの元素の検出ができます。IR 分析や UV 分析では、添加剤に特有の吸収ピークが確認できます。これらの情報から、「硫黄系 / リン系酸化防止剤」や「フタル酸エステルなど可塑剤」、「フェノール系酸化防止剤」の可能性など、おおまかな添加剤の種類を推測することができることもあります。比較的、簡便で迅速に結果が得られる方法であり、主成分の樹脂も含めて分析対象が未知物質の場合には、これらの分析から始めるケースが多々あります。しかし、添加剤が極少量の場合や、樹脂やその他の添加剤と吸収ピークが重なってしまう場合には検出が難しく、添加剤の判別までは困難なこともあります。

そこで、詳しく添加剤の種類を知りたいときや、少量の添加剤について調べたいとき、また添加剤の定量をしたいときには抽出などの前処理をおこないます。一般的に高分子である樹脂に対して、添加剤の多くは低分子であることを利用して抽出をおこないます。添加剤は溶かし樹脂は溶かさないう溶剤を用いて添加剤だけを抽出する方法や、プラスチック材料ごと溶剤に溶かした後に樹脂のみを沈殿させ濾別する方法などが用いられます。添

加剤は複数の種類が配合されていることも多いため、抽出後濃縮され、必要に応じてクロマトグラフィーなどで分離精製した後に、FT-IR、質量分析（MS）、核磁気共鳴（NMR）などで分析されます。ただし、手間がかかることや、溶剤の検討、抽出率・回収率の考慮などから時間を要する分析となります。

熱脱着 GC-MS による分析例

前処理と分析を直接組み合わせた方法の 1 つとして、熱脱着ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）による分析があります（TECHNORIDGE 2012 No. 294 参照）。樹脂が分解しない程度の温度で加熱し低分子の添加剤を気化させて、GC-MS 分析をおこなうものです。上記の溶剤による抽出に比べて簡便で短時間に分析することができます。

PVC 製品を分析した例を示します（図 1）。試料を 100℃から 300℃に昇温しながら加熱し、発生した気体成分を GC-MS で分析した結果、アジピン酸エステルとフタル酸エステルに由来するピークが確認できました。また、高級脂肪酸エステルに由来すると思われるピークも検出され、それぞれ可塑剤や滑剤として PVC に添加されていたものと推測されます。FT-IR 分析でもこれらエステル類に由来する吸収ピークが確認できており（p.3 図 1）、GC-MS の分析とも矛盾のない結果となっています。

おわりに

熱脱着 GC-MS による分析は、有機化合物の添加剤の分析において簡便で多くの情報が得られる分析方法の 1 つです。しかし、より正確に添加剤を判別するには、複数の分析結果に基づいた検討や標準品との比較、抽出後単離精製した試料の分析などが必要となる場合もあります。試料の種類や、形態、量などにより分析方法が制限されることもありますので、お気軽にご相談下さい。

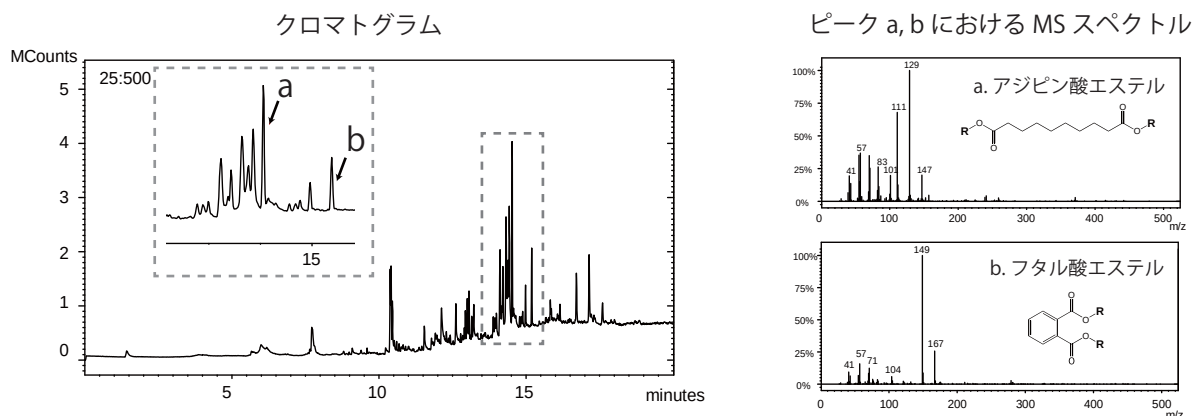


図 1. PVC 製品の熱脱 GC-MS による分析例

無機系添加剤の分析

化学産業部 分析評価グループ 木村 美和子

はじめに

プラスチック製品には、その性能を向上させるために目的に応じた添加剤が加えられます。添加剤としては有機化合物だけでなく、無機化合物も多く使われています。プラスチック製品に「どのような無機元素が含まれているのか」、「どれだけの無機成分が含まれているのか」を知ることは、含まれている無機添加剤を知るための大きな手がかりとなります。本稿では、プラスチック製品に含まれる無機成分の分析方法についてご紹介します。

無機成分の分析

a) 蛍光X線分析 (XRF) による無機成分の定性分析

プラスチック製品中に「どのような無機元素が含まれているのか」を確認する方法として、XRF や誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) 等による分析方法があります (TECHNORIDGE 2012 No. 297, 298 参照)。その中でも、XRF による分析は抽出や分解といった煩雑な前処理なしで、どのような元素が含まれているかを確認することができます。そのため、XRF から得られる無機元素についての情報と、その製品の使用用途、使用環境から、どのような“無機系添加剤”が入っているかを推測することが可能です。

実際の分析例として、PS 製の電気コンセント部品である「試料 A」を XRF で定性分析したところ、臭素 (Br)、アンチモン (Sb) の含有が確認されました (図 1)。一般的に電気製品や建材に用いられるプラスチックには、火災予防と煙や有害な分解物質の発生を抑えるために難燃剤が使用されています。難燃剤には様々な種類がありますが、その中で臭素系難燃剤とその難燃性を高めるアンチモン化合物が用いられることがあり、これらの情報を包括的に考えると、試料 A には臭素系難燃剤が使用されていることが推測されます。

また、PVC 製の電気コード「試料 B」を XRF で定性分析したところ、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn) の含有が確認されました (図 2)。「試料 B」は白色の電気コードであることから、白色顔料として酸化チタンが使用されていると推測されます。また、カルシウムや亜鉛が検出されたことから「試料 B」には、PVC が熱や紫外線、酸素により劣化することを抑制するためのステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムが添加されている可能性が考えられます。ただし、検出されたカルシウムが増量剤として使用される炭酸カルシウムの可能性もあり、詳細な分析を行うためには FT-IR や LC-MS、GC-MS 等の有機成分の分析を組み合わせる必要があります。

鉛 (Zn) の含有が確認されました (図 2)。「試料 B」は白色の電気コードであることから、白色顔料として酸化チタンが使用されていると推測されます。また、カルシウムや亜鉛が検出されたことから「試料 B」には、PVC が熱や紫外線、酸素により劣化することを抑制するためのステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムが添加されている可能性が考えられます。ただし、検出されたカルシウムが増量剤として使用される炭酸カルシウムの可能性もあり、詳細な分析を行うためには FT-IR や LC-MS、GC-MS 等の有機成分の分析を組み合わせる必要があります。

b) 強熱残分試験

プラスチック製品に「どれだけの無機成分が含まれているのか」を確認する方法として、強熱残分試験法があります。強熱残分試験法は、るつぼ又は蒸発皿に一定量の試料を量り取り、600℃以上の高温まで徐々に温度を上げることで有機成分を揮散させます。放冷後、その残存量から元の試料に含まれる無機成分の含有量を知ることができます。高温にさらされることで無機成分が酸化物等に変化してしまうこともあるため、試験前の無機成分の重量とは異なっている場合がありますが、無機系添加剤の含有量を大まかに見積もる上で有効な試験法です。

おわりに

上記でご紹介した無機成分の分析をおこなうことで、どのような無機系添加剤が含まれているかを迅速かつ簡便に推測することができます。さらに、有機成分の分析を組み合わせ総合的に分析を進めることで、より精度の高い判別をおこなうことが可能となります。「どのような添加剤がどのくらい含まれているか」を知ることは、プラスチック製品の性能を計る上で重要な要素となります。プラスチック製品の材料選定や製品開発などにご活用頂けますので、お気軽にご相談ください。

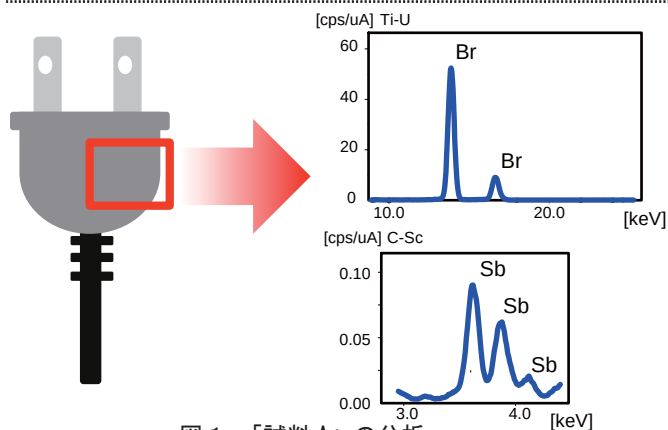


図 1 「試料 A」の分析

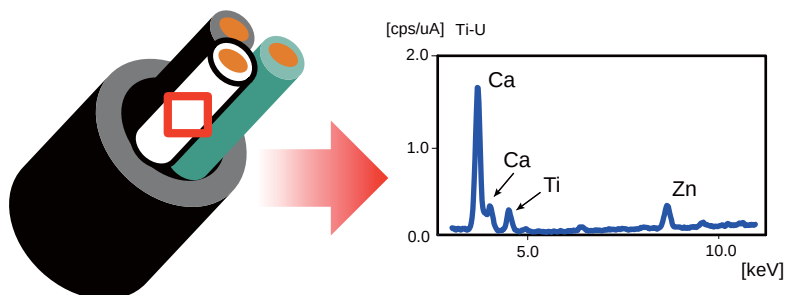


図 2 「試料 B」の分析

着色剤の分析

生活・環境産業部 繊維皮革グループ 中村 允

光と色の関係

光は、電磁波の一種であり、赤外線、可視光線、紫外線に分けることができます。私たちの眼は、可視光線（波長が 380nm ～ 780nm の光）だけを色として認識しており、その中で最も波長の短い光は紫色、最も波長の長い光は、赤色として感じています。

一方、物体の色（物体色）は、光源からの光が物体に当たって初めて色として認識できるようになります。物体色は、表面色と透過色に分けられ、表面色は、光源の光が物体に当たった後の反射光が眼に入ることによって認識される色です。一方、透過色は、物体を透過した後の透過光が眼に入ることによって認識される色です。いずれの場合も、物体が光源の特定波長の光を吸収すると、反射光や透過光は、光源と異なる色になるため赤や青といった様々な色として見えるようになります。（図1）

色を測定する

本項では「プラスチックの分析」の一つとして、プラスチックの色を分析する方法を紹介します。プラスチック製品の着色剤は、樹脂中に練り込まれたり、塗料として表面に塗装されることでプラスチックの物体色を演出しています。プラスチックの色を分析する場合、機器分析で着色剤の化学構造を決定していく方法もありますが、着色剤の化学的な情報よりもむしろ製品の「色」としての情報を得たいケースが多いため、通常は物体色を測定できる分光測色計を利用します。この装置は、物体色を $L^*a^*b^*$ 表色系のような表色系のパラメータにより数値化したり、スペクトルとして表すことができるため、使用している着色剤の種類を推定できる場合もあります。また、単一の着色剤を使っているのか、複数の着色剤を使っているのかを見分けることも可能です。

同じ着色剤か？それとも・・・

ここで、測色計を用いた分析例を紹介します。例えば、白色と赤色の二つのプラスチック製品があり、白色のプラスチックには赤い色が付着したとします。二つの製品は接触して使用していたため、赤色の着色剤が白色のプラスチックに移染したと疑いをかけられ、これを分析したとしましょう。

両方の製品を測定した結果、図2のようなスペクトルを得ることができました。それぞれのピークを見るとその形が全く異なることがお分かりいただけると思います。ピークの形は、着色剤固有のもので、形状が異なるということは、着色剤の種類が異なることを示しています。結果的に、このケースでは、赤色のプラスチックの色が移染したのではないということが分かります。今回は、話を単純化して紹介しましたが、類似のトラブル対応には非常に有効な方法であることがお分かりいただけると思います。

同じ色を再現するには

では、他の製品と同じ色を、異なる着色剤で表現したい場合はどのようにすればよいのでしょうか？この時に行う方法が、複数の着色剤を混色することで再現するカラーマッチングです。先に述べたように測色計では、色を数値化することができます。この数値は実際に見える色を表しているため、この数値を一致させれば同じ色を再現することができます。勿論、スペクトルは元の製品と異なりますが、少なくとも意匠性は再現することが可能です。ただし光源が変わることにより異なった色に見えるメタメリズムが起こるため、どこまで許容できるかといった要求性能と併せて設計する必要があります。カラーマッチングの方法については、別の機会に詳しく紹介したいと思います。

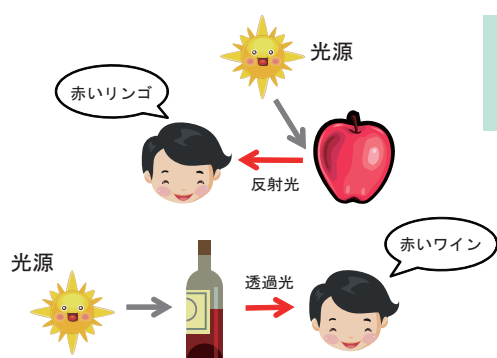


図1 表面色（上）と透過色（下）のしくみ

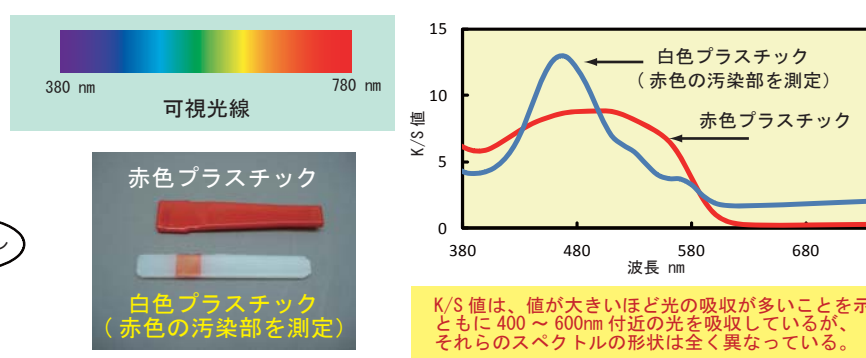


図2 分光測色の測定例

技術紹介

成形プロセスを見分ける分析

生活・環境産業部 高分子木材漆器グループ 宮崎 崇

同じプラスチックでも・・・

図1のように口の部分が白くなっているペットボトルを見られたことはありますか？

口部とボトル部は色が違うだけでなく、白い口部はペンチで切ると割れてしまうような硬く脆い材料、透明なボトル部はしなやかな材料になっており、一見して2種類の異なる物質でできているように思えます。しかし、ペットボトルは同じPET（ポリエチレンテレフタレート）の一体成形でできている、どこにも継ぎ目がありません。これは成形時の熱のかけ方（熱履歴）が異なることでPETの結晶状態に違いが生じるためです。また、ビニール袋を引っ張ると、縦方向には良く伸びるのに横方向には簡単に裂けてしまいます。これも成形により、プラスチックがホタテの貝柱のように方向性を持ってしまうこと（配向）が原因です。

このようにプラスチックは樹脂の種類や分子量など化学的に同じ物質でも、製造プロセス（熱のかかり方、延伸のかかり方、混ざり方等々）が違えば見た目や各種の物性が全く変わってしまいます。また、PETボトルのような複雑な形状の製品では、成形時の熱のかかり方や延伸のかかり方が部位ごとに異なるので、それぞれで異なる物性を示します。そのため、プラスチック製品の品質を保つには成形プロセスを一定にすることは必須です。製品設計の段階から、部位毎の熱のかかり方や延伸のかかり方をイメージして設計しないと、「反り」や「収縮」等成形不良が発生してしまいます。

こういった成形プロセスに関わるトラブルについて分析する手法としては示差走査熱量測定（DSC）や熱機械特性（TMA）といった「熱分析」がよく使用されます。ここでは、DSCを用いたPETの結晶状態の分析例を紹介致します。

成形プロセスを推測する

DSCはp.4に記述した様に、温度を一定速度で昇降温させ、試料の状態変化に伴う吸熱反応や発熱反応を測定する装置です。縦軸は熱流（熱容量）を示し、下に凸のピークが吸熱反応、上に凸のピークが発熱反応になります。

図2にPETボトルの各部位（①口部、②側面上、③側面中央、④底面中央）をDSCで測定した結果を示します。昇温速度10℃/minで300℃まで昇温し、結晶化度は、ピーク面積とPETの平衡融解熱140.2 J/gを基に計算しました。

図2より、口部とボトル部で差があるだけでなく、ボトル部でも部位毎（②～④）に吸熱ピークの形状に違いがあり、それぞれの部位で違った結晶状態になっていることがわかります。簡単に解説しますと、高分子は結晶サイズが変わると融点が変わります。よって結晶サイズが均一に揃うほどシャープなピークとなります（例えば②>③）。また、高分子は一般的な鎖の折り畳みに由来する結晶以外にも延伸に伴う配向結晶という現象があります。そのため、成形時によく延伸されている部位ほど結晶化度が高く見えます（例えば③>②）。さらに、④底面中央では70℃付近にベースラインのシフトが、125℃付近に発熱ピークが観測されています。ベースラインのシフトはガラス転移、発熱ピークは結晶化による発熱と考えられます。これは成形時に急冷されたためPETが結晶化する間もなく非晶状態で固まってしまったこと、さらには成形時に延伸されにくい部位であり、配向結晶がおこらなかったため、「ガラス転移→結晶化→結晶の融解」という曲線になったと考えられます。

このように、DSC曲線を解析することでプラスチック製品の成形プロセスを推測することが可能です。



図1 ペットボトルの写真

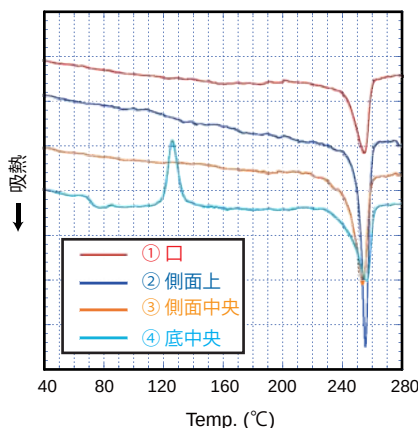


図2 ペットボトルの各部位におけるDSC曲線と結晶化度

	ピーク温度 (°C)	結晶化度
①口	254.8	25.5
②側面上	255.5	30.7
③側面中央	253.1	33.5
④底中央	256.2	11.1